

for etching of Ti alloys. To decrease the soly. of H in  $\alpha + \beta$  and  $\beta$ -Ti alloys,  $10^{-5}$ - $10^{-1}$  mole/l.  $\text{PdCl}_2$  was introduced into the soln. 174965f Chemical vapor deposition of uranium and plutonium. Crisler, Larry R.; Eggerman, William G. (United States Atomic Energy Commission) U.S. 3,832,222 (Cl. 117-107.2R; C 23c), 27 Aug 1974, Appl. 318,807, 27 Dec 1972; 4 pp. Uniform U or Pu coatings are obtained at 600-900° on substrates such as quartz by exposure to and decompn. of tris(cyclopentadienyl)uranium (IV) chloride or plutonium(III) tris(cyclopentadienyl)uranium. Suitable app. for the process is described. The U compd. is vaporized at ~250°, and the Pu compd. at ~160°. Coatings 2-3  $\mu$  thick are deposited at ~0.5  $\mu$ /min. Thus, a U deposit was formed on quartz at 800° and contained C 2.22, Si 1.11, O 0.64, and Cl 0.23%. G. F. Comstock

174966g Electroless metal plating. Louch, Robert W. (Imperial Chemical Industries Ltd.) Ger. Offen. 2,404,926 (Cl. C 23c, G 11b), 14 Aug 1974, Brit. Appl. 5091/73, 01 Feb 1973; 30 pp. Electroless metal plating of substrates which are coated with a photosensitive sensitizing layer contg. a bipyridinium compd. (i.e.,  $N,N'$ -bis(4-cyanophenyl)-4,4'-bipyridinium chloride) is improved by treatment after activation with  $\text{PdCl}_2$  and before plating. An aq. reducing agent, such as 1-20 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{l}$ , is added. This treatment allows redn. of the uv irradiat. time required to develop desired patterns on the sensitized surface. As a result, the final metal plating has a more uniform appearance without having uneven metal coatings on overdeveloped sites. A. E. Barlay

174967h Forming aluminum diffusion coatings. Baldi, Alfonso; Damiano, Victor V. (Office National d'Etudes et de Recherches Aerospatiales (O.N.E.R.A.)) Ger. Offen. 2,404,437 (Cl. C 23c), 01 Aug 1974, US Appl. 328,378, 31 Jan 1973; 23

>160° and then immersing in an aq. soln. contg. inorg. compds. Many colors are available and are weather resistant.

174973g Vacuum evaporation of metal. Kobayashi, Toshihiko; Kanbayashi, Tetsusaburo; Okada, Akira; Komazawa, Yoshihisa; Komuro, Keigo (Kokusai Denso Denwa Co., Ltd.) Japan. 74 06,462 (Cl. C 23c), 14 Feb 1974, Appl. 70 36,126, 27 Apr 1970; 3 pp. Vacuum deposition of a metal melted in a crucible is aided by adding an element reactive to O. A free evapn. surface is maintained irrespective of crucible compn. or metal involved. Thus, Fe was melted in an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crucible and 0.2 wt. % Si was added. The Si liberated O from the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  floating on the metal surface and formed Al, SiO, and SiO<sub>2</sub> which evapd. and deposited on the shield plate. The Fe was smoothly evapd. and deposited as desired.

174974h Sealing treatment of anodic oxide film of aluminum or its alloys. Nakatsugawa, Koji (Furukawa Electric Co., Ltd.) Japan. 74 14,621 (Cl. C 23b), 09 Apr 1974, Appl. 70 81,036, 16 Sep 1970; 4 pp. The treatment is characterized by immersing the anodized Al or its alloys in an aq. soln. contg. hydrazine >0.001 g/l. and Ni or Co salt >0.001 g/l. To the soln., sulfosalicylic acid, sulfosalicylate or aminopropylcarboxylic acid >0.001 g/l. may also be added to increase the sealing effects. The Ni and Co salts may be acetates or sulfates. The anodic oxide film has an improved resistance against alkalis and a clean surface appearance. Thus, extruded Al was subjected to anodic oxidn. treatment in an aq. soln. contg. 15 wt. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and kept at 20° at the c.d. 13 A/dm<sup>2</sup> for 30 min, and then subjected to sealing treatment by immersion in an aq. soln. contg. 5 cm<sup>3</sup>/l. 80% hydrazine, Ni acetate 0.8, sulfosalicylic acid 0.5, and EDTA 0.5 g/l. at 100°. The treatment resulted in good appearance and improved resistance against alkalis.

174975j Improving adhesiveness of metallic surfaces. Nakatsugawa, Hiroshi; Fujiwara, Kunihiro; Kuriki, Yoshiharu (Furukawa Electric Co., Ltd.) Japan. 74 14,455 (Cl. C 23b), 08

Best Available Copy

⑤ Int. Cl.  
C 23 b 9/02

⑥ 日本分類  
12 A 49

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

昭49-14621

## 特 許 公 報

⑨ 公告 昭和49年(1974)4月9日

発明の数 2

(全4頁)

1

④ アルミニウム又はアルミニウム合金の陽極酸化  
皮膜の封孔処理方法

⑩ 特 願 昭45-81036

⑪ 出 願 昭45(1970)9月16日 5

⑫ 発 明 者 中津川広司

東京都品川区二葉2の9の15古  
河電気工業株式会社中央研究所内

⑬ 出 願 人 古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2の6の1 10

⑭ 代 理 人 井理士 頼木繁

### 発明の詳細な説明

本発明はアルミニウム又はアルミニウム合金  
(以下アルミニウムと言う)の陽極酸化皮膜を封  
孔処理する方法に関するものである。

陽極酸化されたアルミニウムの表面の汚染防止、  
耐食性の向上および酸化皮膜に付与された着色剤  
の保護安定のために通常、陽極酸化皮膜の封孔処  
理を行なっているものである。

従来、この封孔処理の方法としては例えば陽極  
酸化皮膜を3気圧以上の加圧水蒸気で20分以上  
処理する加圧水蒸気法、陽極酸化皮膜を100℃  
の沸騰水中に15分以上浸漬して処理する沸騰水  
法、陽極酸化皮膜を多量の加水分解性金属塩とく  
に酢酸ニッケル若しくは酢酸コバルトを溶解させ  
た加温水溶液に浸漬して処理する酢酸ニッケル法、  
若しくは酢酸コバルト法、陽極酸化皮膜を重クロ  
ム酸塩又はクロム酸塩を主成分とする加温水溶液  
に浸漬して処理する方法、陽極酸化皮膜を珪酸ソ  
ーダ(水ガラス)の加温水溶液に浸漬して処理す  
る珪酸塩法などが実施されている。

しかし上記の如き従来の封孔処理方法は種々の  
欠点を有するものである。

即ち加圧水蒸気法は従来広く行なわれているも  
ので、封孔された陽極酸化皮膜の性質は相当よい  
ものであるが、量産方式に適せず、設備費、経費

2

が高くつき特に大型アルミ部品を処理するのには、  
あまり適当でなく、かかる理由から沸騰水法ある  
いは酢酸ニッケル法などの加熱水溶液に浸漬する  
方法が行なわれるようになってきた。

ところが沸騰水法は簡単であるが封孔効果が充  
分でない欠点をもち、又酢酸ニッケル法或は酢酸  
コバルト法は沸騰水法よりもすぐれた封孔効果を  
示すがなお不充分であり、また封孔処理面にしば  
しば白色粉末状の析出物を生じ、パフ吹き操作等  
の方法で除去しなければならず、かかる仕上げ工  
程の必要と原料価格が高いため、製品価格が高く  
なる欠点がある。

また重クロム酸塩又はクロム酸塩水溶液に浸漬  
する方法は製品に黄色の着色がのこる。

又珪酸ソーダ水溶液に浸漬する方法は皮膜の耐  
食性は多少向上するが、他の処理法にくらべて効  
果が少なく、且つ塗装する場合に塗料の密着性が  
悪い。

本発明は上記従来方法の欠点を除去し、すぐれ  
た封孔効果を有し、且つ処理方法が容易であり、  
しかも安価に実施しうるアルミニウムの陽極酸化  
皮膜の封孔処理方法を提供するものである。

即ち本発明はヒドラジンを含む水溶液にニッケ  
ル塩、コバルト塩のいずれか、または両方を溶解  
した浴中に陽極処理したアルミニウム又はアルミ  
ニウム合金を浸漬処理することを特徴とするもの  
である。

なおこの浴にスルホサリチル酸、スルホサリチ  
ル酸塩のいずれか、または両者を加えて処理する  
ことにより封孔効果を、より高めることができる。  
また、該浴に水溶性キレート化合物を形成する性  
質を有するアミノポリカルボン酸(以下単にアミ  
ノポリカルボン酸という)を添加して使用すると  
浴の封孔効果を増大し、またその効果を永続させ  
る。

本発明に用いるヒドラジン水溶液はヒドラジン  
またはその拘水物を水にとかしたもので、その使

3

用濃度は0.001g/l以上とするものであり、該濃度以下ではその効果を示すものである。

ただし、あまり濃いものを用いても経済的でなく、また沸騰に近い温度で濃いものを用いると封孔生成物が処理表面にみられて拭擦を必要とし、却つて実用的でない。

かかる見地より実用的濃度としては、抱水ヒドラジン( $H_2N \cdot NH_2 \cdot H_2O$ )の80%水溶液を1l当たり0.01~10cc程度使用するものである。

本発明に用いるニッケル塩、コバルト塩の主なものとは酢酸塩、硫酸塩であるが、それらの使用濃度は0.001g/l以上とするものであり、通常好ましくは0.005~1g/lである。本発明に於てニッケル塩、コバルト塩の効果はヒドラジンとの相乗効果において水溶液の封孔効果を増大し、特にヒドラジンの使用によつてアルマイト皮膜のアルカリ耐食性がすぐれ、他方耐酸性がやや劣るのを補つて優れたアルカリ耐食性と耐酸性を兼ね備え、且つ表面の防汚性のすぐれた炭面を与える。

本発明に用いるスルホサリチル酸塩の主なものとはナトリウム塩であるが、スルホサリチル酸またはその塩の使用濃度は0.001g/l以上とするものであり、該濃度以下ではその効果が薄く、その濃度が増すと効果が著しくなるが通常好ましい濃度は0.01~2g/lである。

本発明に於てスルホサリチル酸またはその塩の効果はヒドラジンおよびニッケル塩、コバルト塩との相乗効果において水溶液の封孔効果を増大し、且つ処理表面の清浄さを改良し、濁りや劣化を防ぎ、水溶液の効果を永続させ、高濃度浴の使用を可能とする。

また本発明に用いるアミノポリカルボン酸例えばニトリロ三酢酸、ハイドロオキシエチルエチレンジアミン三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジ

4

エチレントリアミン五酢酸、それらの誘導体、それらの塩などであるが、特にエチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸2ナトリウム、ハイドロオキシエチルエチレンジアミン三酢酸、エチレンジアミン四酢酸2トリエタノールアミンが有効であり、その使用濃度は0.001g/l以上とするものであり、該濃度以下ではその効果が薄く、その濃度が増すとその効果が著しくなるが通常好ましい濃度は0.01~2g/lであり、また必要に応じて混合使用して効果を高めることもできる。

本発明に於て、アミノポリカルボン酸の効果は、浴の封孔効果を増大し、且つ処理表面の清浄さを改良し、また水溶液の濁りや劣化を防ぎ、水溶液の効果を永続させ、高濃度浴の使用を可能とする次に本発明方法を実施例について説明する。

脱脂したアルミニウム押出型材(63S・JIS A2S5相当品)を陽極として温度20℃の15%(重量)硫酸水溶液に浸漬し、電流密度13A/dm<sup>2</sup>で30分間陽極酸化処理を行ない、これについて第1表に示す90℃および100℃の本発明処理液および従来用処理液を用い、これに20分間浸漬処理した後、水洗して乾燥したものと、従来の沸騰水中で封孔したものとについて封孔効果を評価した。

その結果を第1表に示す。

尚、封孔評価は封孔処理後の外観、アルカリ耐食性試験、CASS試験( $NaCl-CuCl_2-CH_3COOH$ 水溶液噴霧試験)、アンスラキノンバイオレット染料染色汚れ試験、油性筆記用ペン汚れ試験(書いたあと、アルコールで拭擦)、Scott試験( $KF-H_2SO_4$ 水溶液腐食後、赤色染料染色汚れ試験)、塗膜試験(外観と密着試験)等により行なつた。

5

6

第 1 表

処 理 方 法	本 発 明 方 法									従 来 方 法		
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)(12)	
溶 組 成	拘水ヒドラジンの80% 水溶液 (cc/ℓ)	0.02	0.5	10		0.5	5	0.8	2	0.6	酢酸ニツケル 5.6g/ℓ 酢酸コバルト 1.0g/ℓ 鹽 酸 8.4g/ℓ	水 道 水 沸 騰 水 封 孔
	酢酸ニツケル (g/ℓ)	0.01	0.1	0.05	0.15	0.1	0.8	0.1	0.2	0.15		脱 塩 水 沸 騰 水 封 孔
	スルホサリチル酸 (g/ℓ)		0.1	1	0.15	0.05	0.5					
	エチレンジアミン四酢酸 (g/ℓ)				0.03	0.05	0.5	0.05	0.2			
	同上のニトリエタノール アミン塩 (g/ℓ)				0.03	0.05		0.05		0.1		
処 理 温 度 (℃)	100	90	90	90	100	100	90	90	100	100	100	100
封 孔 評 価	外 観	優	優	優	優	優	優	優	優	優	優	可
	アルカリ耐食性	"	"	"	"	"	"	"	"	"	良	"
	塩性筆記ペン	"	"	"	"	"	"	"	"	"	優	"
	CASS 試 験	"	"	"	"	"	"	"	"	"	良	"
	アンストラキノンバイオ レット試験	"	"	"	"	"	"	"	"	"	優	"
	Scott 試 験	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
	塗装後の外観	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	優
塗料密着性	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	優

7

第1表中ヒドラジンの濃度が大きい方が、耐アルカリ試験、CASS試験などの耐食性がよい。

また、スルホサリチル酸を添加した浴は添加しない浴より封孔処理皮膜の耐食性がよく、表面が清浄であり、またアミノポリカルボン酸を添加した浴は添加しない浴より封孔処理皮膜の耐食性がよく、表面が清浄であり、浴は永く使つても浴中に沈降物を生じない。

第1表から明らかな如く本発明処理方法により封孔処理したものは、従来の処理方法に比較し、一段と優れていることがわかる。

また前記アルミニウム析出材のほか純アルミニウム及び他のアルミニウム合金についても、陽極酸化皮膜の封孔処理を試みたが、前記実施例の場合と同様の結果がえられた。

また陽極酸化皮膜の厚いもの及び薄いもの、また電解着色したものについても試みたが、何れも優れた封孔処理を行なうことができた。

このように、本発明処理方法によれば封孔処理した皮膜の表面は極めて清浄で着色もなく、優れた封孔処理効果が短時間に得られ、また塗料の密着性もすぐれている。

8

また処理自体が極めて容易に且つ安価に実施しうる。

また本発明に使用する浴の組成は高濃度の液体として貯蔵および運搬が容易であり、またこれを水に薄めることも極めて容易である等、顕著な効果を有するものである。

#### ④特許請求の範囲

- 1 ヒドラジンを0.001g/l以上含む水溶液に、ニッケル塩、コバルト塩のいずれか、または両方を0.001g/l以上溶解した浴中に陽極酸化したアルミニウム又はアルミニウム合金を浸漬処理することを特徴とするアルミニウム又はアルミニウム合金の陽極酸化皮膜の封孔処理法。
- 2 ヒドラジンを0.001g/l以上と、ニッケル塩、コバルト塩のいずれか、または両方を0.001g/l以上とスルホサリチル酸、スルホサリチル酸塩、水溶性キレート化合物を形成するアミノポリカルボン酸より選ばれる1種又は2種以上を、各0.001g/l以上含む水溶液に陽極酸化したアルミニウム又はアルミニウム合金を浸漬処理することを特徴とするアルミニウム又はアルミニウム合金の陽極酸化皮膜の封孔処理方法。